

## 明 細 書

## 有機電子機能材料とその利用

## 5 技術分野

本発明は有機電子機能材料とその利用に関し、詳しくは、特に、トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類からなり、繰り返しの酸化還元の安定性にすぐれ、従って、例えば、正孔輸送剤として好適に用いることができる有機電子機能材料と、その利用、例えば、そのような有機電子機能材料からなる上記正孔輸送剤と、更には、その正孔輸送剤からなる正孔

10 輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 背景技術

近年、光・電子変換機能と可逆的な酸化還元機能を有し、それ自体でアモルファス膜を形成し得る有機化合物を電子機能材料、例えば、正孔輸送剤として用いた発光素子や半導

15 体等の種々の電子デバイスが注目を集めている。このような有機化合物からなるアモルファス膜を得るには、例えば、特開平11-174707号公報に記載されているように、ポリカーボネートのようなバインダー樹脂と当該有機化合物を有機溶剤に溶解し、塗布、乾燥して、アモルファス膜を形成する方法や、また、例えば、特開平08-291115号公報に記載されているように、常温にてそれ自体でアモルファス膜を形成し得る所謂「ス

20 ターバースト」分子と呼ばれる多核芳香族第3級アミン類の場合には、これを基板上に蒸着させて、アモルファス膜を形成する方法等が知られている。

このような方法のうち、バインダー樹脂を用いる方法によれば、形成されたアモルファス膜において、当該有機化合物がバインダー樹脂によって希釈されていると共に、その影響を受けるので、本来の電子機能材料の機能を十分に発揮することができない。また、バ

25 インダー樹脂の助けを借りて、常温で安定なアモルファス膜を形成できても、その低分子量有機化合物自体、ガラス転移温度が低く、耐熱性に劣り、アモルファス膜の安定性や寿命において問題がある。

このような事情の下、前述したように、上記「スターバースト」分子と呼ばれる多核芳香族第3級アミン類は、常温にてそれ自体でアモルファス膜を形成することができるので、

有機電子機能材料として、注目されている。この「スターバースト」分子は、その分子構造から三つの群、即ち、トリフェニルアミン骨格のもの（トリフェニルアミン類）、トリアミノベンゼン骨格のもの（トリアミノベンゼン類）及びトリフェニルベンゼン骨格のもの（トリフェニルベンゼン類）に大別される。

- 5      トリフェニルアミン類としては、特開平01-224353号公報に記載されているように、4, 4', 4"-トリス（N, N-ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（TDATA）や4, 4', 4"-トリス（N-フェニル-N-m-トリルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）が知られており、更に、特開平08-291115号公報に記載されているように、4, 4', 4"-トリス（N-（2-ナフチル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（2-TNATA）等も知られている（特許文献2参照）。これら
- 10      のトリフェニルアミン類は、酸化還元が可逆的であり、アモルファス膜を蒸着法によって形成することができるが、TDATAやm-MTDATAは耐熱性に難があり、TNATAは110℃前後のガラス転移温度を有するので、耐熱性にはすぐれるものの、結晶化しやすいので、アモルファス膜の安定性に問題がある。
- 15      トリフェニルベンゼン類としては、「バンドー・テクニカル・レポート」、第2号、第9～18頁（1998年）に記載されているように、1, 3, 5-トリス（4-N, N-ジフェニルアミノフェニル）ベンゼン（TDAPB）や1, 3, 5-トリス（4-（N-トリル-N-フェニルアミノフェニル）ベンゼン（MTDAPB）が知られている（非特許文献1参照）。これらトリフェニルベンゼン類は、アモルファス膜を形成し、0.6～
- 20      0.7Vの酸化電位を有するが、酸化還元が不可逆であるので、正孔輸送剤のような電子機能材料としての実用性に乏しい。他方、トリアミノベンゼン類としては、1, 3, 5-トリス（N-メチルフェニル-N-フェニルアミノ）ベンゼン（MTDAB）が知られている。これらの酸化電位は0.6～0.7Vであるが、酸化還元が不可逆であるので、同様に、有機電子機能材料としての実用性に乏しい。
- 25      更に、本発明者らは、酸化還元が可逆的であり、酸化電位が0.5～0.7Vの範囲にあり、耐熱性にすぐれ、蒸着によりアモルファス膜を形成できる有機化合物として、1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（1-ナフチル））アミノベンゼン（p-MTPNAB）や1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（4-ピフェニル）アミノ）ベンゼン（p-MTPBAB）（特願2003-079441）を

提案している。

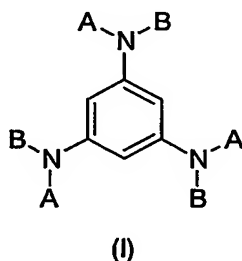
これらの p-MTPNAB や p-MTPBAB は、酸化還元が可逆的であって、酸化電位も高く、ガラス転移点もそれぞれ 87℃ 及び 98℃ と高いが、酸化還元を繰り返したときに、酸化曲線のピークにおける電流が低下する傾向があるので、有機電子機能材料としての性能の安定性や耐久性が十分でない虞がある。

他方、ビフェニル骨格を有する多核芳香族第 3 級アミン類からなる正孔輸送剤も、従来より知られている。そのような多核芳香族第 3 級アミン類として、例えば、特開平 10-090256 号公報に記載されているように、4, 4'-ビス (N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ) ビフェニル (TPD) が知られており、例えば、特開平 05-234681 号公報に記載されているように、4, 4'-ビス (N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ) ビフェニル ( $\alpha$ -NPD) 等が知られている。しかし、これらを正孔輸送剤として用いてなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、これを作動させるために高い駆動電圧を必要とする。

本発明は、有機電子機能材料における上述した問題を解決するためになされたものであって、光・電子変換機能を有し、酸化還元が可逆的であって、それ自体でアモルファス膜を形成することができ、ガラス転移温度が高いうえに、繰返しの酸化還元においても、ピーク電流値の変化が少なく、従って、安定性にすぐれた有機電子機能材料を提供することを目的とする。

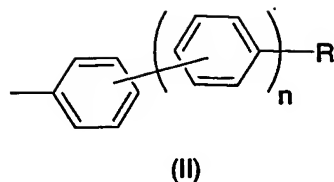
## 20 発明の開示

本発明によれば、一般式 (I)



(式中、A 及び B は一般式 (II))

4



(式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示し、nは0、1、2又は3である。)

で表される基であり、同じであっても、異なってもよい。

- 5    5    で表されるトリス（アリアルアミノ）ベンゼン類からなり、サイクリックボルタングラムにおいて、掃引速度20mV/秒での50回のサイクリック曲線のピーク電流の偏差がピーク電流の平均値の±10%以内であることを特徴とする有機電子機能材料が提供される。

更に、本発明によれば、上記有機電子機能材料からなる正孔輸送剤と、このような正孔輸送剤を含む正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

10

#### 図面の簡単な説明

第1図は、有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

- 第2図は、本発明の有機電子機能材料である1, 3, 5-トリス（N-（4'-メチル-4-ビフェニリル）-N-（p-トリル）アミノ）ベンゼン（p-MBTAB）の示差走査熱量測定（DSC）曲線である。
- 15

第3図は、本発明の有機電子機能材料である1, 3, 5-トリス（N-（4'-メチル-4-ビフェニリル）-N-（p-トリル）アミノ）ベンゼン（p-MBTAB）サイクリックボルタングラムである。

- 第4図は、比較例としての有機電子機能材料である1, 3, 5-トリス（N-（4-ビフェニリル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（TBNAB）の示差走査熱量測定（DSC）曲線である。
- 20

第5図は、比較例としての有機電子機能材料である1, 3, 5-トリス（N-（4-ビフェニリル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（TBNAB）のサイクリックボルタングラムである。

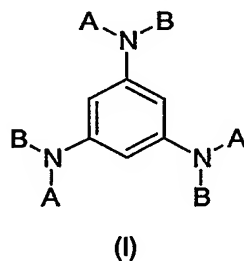
- 第6図は、本発明による1, 3, 5-トリス（N-（4'-メチル-4-ビフェニリル）-N-（p-トリル）アミノ）ベンゼン（p-MBTAB）からなる有機電子機能材料を
- 25

正孔輸送剤とする正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間－輝度特性（実施例2）と、比較例のための1, 3, 5－トリス（p－N－フェニル－N－m－トリル）フェニル）ベンゼン（m－MTDAPB）を正孔輸送剤とする正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の時間－輝度特性（比較例2）を示すグラフである。

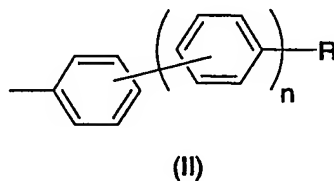
- 5 第7図は、銅フタロシアニンからなる正孔注入層と本発明による有機電子機能材料からなる正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（実施例2）、2－TNATAからなる正孔注入層と本発明によるp－MBTABからなる正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（実施例3）、2－TNATAからなる正孔注入層と4, 4’－ビス〔N－（1－ナフチル）－N－フェニルアミノ〕ビフェニル（ $\alpha$ －NPD）からなる
- 10 正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（比較例3）及び銅フタロシアニンからなる正孔注入層と $\alpha$ －NPDからなる正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（比較例4）のそれぞれの電圧－輝度特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明による有機電子機能材料は、一般式（I）



（式中、A及びBは一般式（II）



- （式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示し、nは0、1、2又は3である。）
- 20

で表される基であり、同じであっても、異なってもよい。）

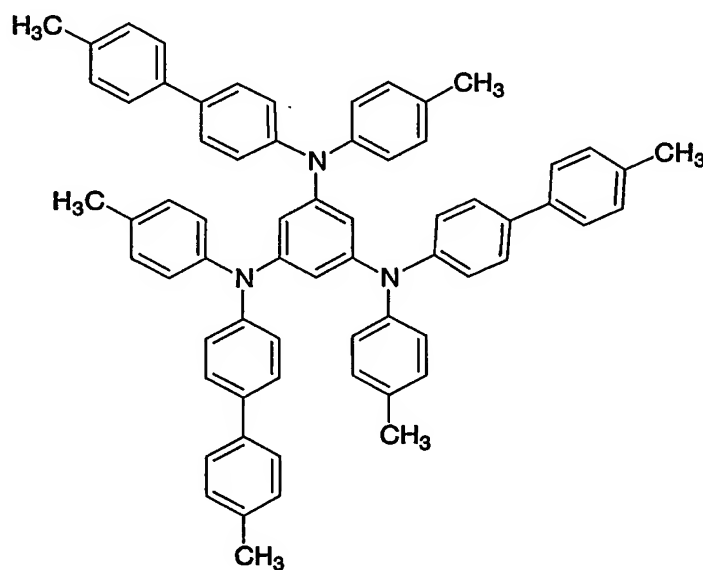
で表されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン類からなる。

従って、上記一般式 (I) で表されるトリス (アリアルアミノ) ベンゼン類において、基A及びBは上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するフェニル基、末端のフェニル基に上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するピフェニル基、末端のフェニル基に上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するテル (ter) フェニル基又は末端のフェニル基に上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するクァテル (quater) フェニル基であって、基A及びBは相互に同じであってもよく、また、相互に異なってもよい。

特に、本発明によれば、上記一般式 (I) で表されるトリス (アリアルアミノ) ベンゼン類は、基Aが末端のフェニル基のパラ位に上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するピフェニル基であり、基Bがパラ位に上記アルキル基又はシクロアルキル基を有するフェニル基であるものが好ましく、このようなトリス (アリアルアミノ) ベンゼン類からなる有機電子機能材料は、酸化還元 reversible 性、酸化電位及び耐熱性の点でバランスにすぐれている。

本発明において、上記アルキル基は、例えば、メチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシル基であり、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。また、シクロアルキル基はシクロペンチル又はシクロヘキシル基である。

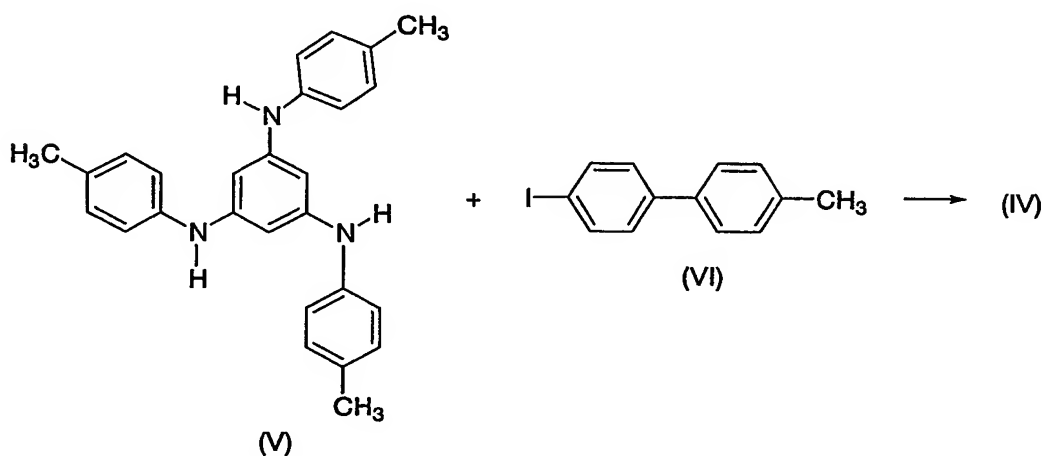
このようなトリス (アリアルアミノ) ベンゼン類のなかでも、本発明によれば、次式 (IV)



(IV)

で表される 1, 3, 5-トリス (N-(4'-メチル-4-ピフェニル) -N-(p-トリル) アミノ) ベンゼンからなる有機電子機能材料が繰り返しの酸化還元に対する安定性にすぐれているので、種々の電子デバイスにおいて、正孔輸送剤として好適に用いることができる。

- 5      このような 1, 3, 5-トリス (N-(4'-メチル-4-ピフェニル) -N-(p-トリル) アミノ) ベンゼンは、次のスキームに示すように、例えば、1, 3, 5-トリス (p-トリル) アミノベンゼン (V) と 4-ヨード-4'-メチルピフェニル (VI) とを反応させることによって得ることができる。



10

- 本発明による有機電子機能材料は、このように、トリス (アリールアミノ) ベンゼン類において、それぞれのアリールアミノ基におけるそれぞれのアリール基の末端の化学的な活性点、好ましくは、フェニル基のパラ位の炭素原子を上記アルキル基又はシクロアルキル等のような安定な置換基で置換し、いわば、キャップすることによって、「スターバースト」分子の一つであるトリス (アリールアミノ) ベンゼン類の酸化還元性、高い酸化電位、
- 15      高いガラス転移点を確保したうえに、繰り返しの酸化還元に耐久性を付与し、かくして、繰り返しの酸化還元において、ピーク電流の変化を少なくすることに成功したものであり、種々の電子デバイスにおいて、安定で耐久性のある有機電子機能材料として好適に用いる
- 20      ことができる。

有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電圧直流駆動、高効率、高輝度を有し、また、薄型化できるので、バックライトや照明装置のほか、ディスプレイ装置として、近年、そ

の実用化が進められている。

この有機エレクトロルミネッセンス素子は、一例を第1図に示すように、例えば、ガラスからなる透明基板1上にITO膜（酸化インジウム－酸化スズ膜）のような透明電極からなる陽極2が密着して積層、支持されており、この透明電極上に正孔注入層3a、正孔輸送層3、発光層4及び金属又はその化合物からなる陰極5がこの順序で積層されてなるものである。上記陽極と陰極は外部の電源6に接続されている。場合によっては、正孔注入層3aは省略されてもよく、また、発光層と陰極との間に電子輸送層を積層してもよく、また、陽極と正孔輸送層との間に導電性高分子層（バッファ層）を積層してもよい。このほかにも、種々の構成とした有機エレクトロルミネッセンス素子が知られている。

- 10 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、前述した一般式（I）で表されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン類を正孔輸送剤とする正孔輸送層を有する点に特徴を有するものであって、その積層構造は、特に、限定されるものではない。正孔輸送層の膜厚は、通常、10～200nm程度である。

- 15 上述したような積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子においては、上記正孔輸送層は、陽極に密着していて、この陽極から正孔を発光層に輸送すると共に、電子をブロックし、他方、電子輸送層は、陰極に密着していて、この陰極から電子を発光層に輸送し、そこで、発光層において、陰極から注入した電子と陽極から発光層に注入した正孔とが再結合するときに発光が生じ、これが透明電極（陽極）と透明基板を通して外部に放射される。

- 20 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子においては、上記正孔輸送層以外の層、即ち、透明基板、陽極、発光層、電子輸送層及び陰極は、従来より知られているものが適宜に用いられる。従って、陽極としては、例えば、酸化インジウム－酸化スズ（ITO）や酸化スズ－酸化インジウム等からなる透明電極が用いられ、陰極には、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀等の単体金属やこれらの合金、例えば、Al-Mg合金、  
25 Ag-Mg合金等や、金属化合物からなる電極が用いられ、透明基板としては、通常、ガラス基板が用いられる。

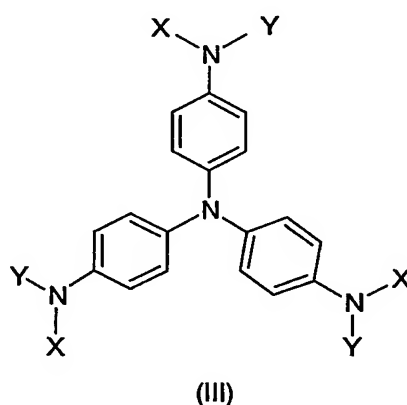
発光層には、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）が用いられ、その膜厚は、通常、10～200nmの範囲である。また、電子輸送層の膜厚も、通常、10～200nmの範囲であり、導電性高分子層を含むときは、その膜厚も、通常、10



～200 nmの範囲である。

- 本発明による有機電子機能材料を正孔輸送剤として用いる場合、陽極と正孔輸送層との間のエネルギーギャップを小さくして、陽極から正孔輸送層への正孔の輸送を容易にするため、従来より知られている銅フタロシアニン（CuPC）を正孔注入剤として用いてなる正孔注入層を陽極と正孔輸送層との間に設けてもよい。

更に、本発明による有機電子機能材料は、これを正孔輸送剤として用いると共に、一般式 (III)



(式中、X及びYはアリール基であり、同じであっても、異なってもよい。)

- 10 で表されるトリス（4-（N，N-ジアリールアミノ）フェニル）アミン類と併用することによって、より低い駆動電圧によって高い輝度を示す有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。即ち、本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記一般式 (III) で表されるトリス（4-（N，N-ジアリールアミノ）フェニル）アミン類を正孔注入剤とする正孔注入層と本発明による有機電子機能材料を正孔輸送剤とする正孔輸送層を積層することによって、得られる有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-輝度特性を更に改善することができる。

- また、必要に応じて、本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記一般式 (III) で表されるトリス（4-（N，N-ジアリールアミノ）フェニル）アミン類と本発明による有機電子機能材料との均一な混合物を正孔輸送剤とする正孔輸送層を形成してもよい。

上記一般式 (III) で表されるトリス（4-（N，N-ジアリールアミノ）フェニル）アミン類において、X及びYはアリール基であって、相互に同じでも、異なってもよい。

く、そのようなアリール基の具体例として、例えば、フェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-トリル基、1-又は2-ナフチル基、4-*p*-ビフェニル基、4-*p*-テルフェニル基等を挙げることができる。

従って、上記トリス（4-（*N,N*-ジアリールアミノ）フェニル）アミン類の具体例として、前述したように、例えば、4, 4', 4''-トリス（*N,N*-ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（TDATA）、4, 4', 4''-トリス（*N*-フェニル-*N*-*m*-トリルアミノ）トリフェニルアミン（*m*-MTDATA）、4, 4', 4''-トリス（*N*-（2-ナフチル）-*N*-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（2-TNATA）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

#### 産業魚上の利用可能性

本発明による有機電子機能材料は、可逆的な酸化還元性を有し、酸化電位が高く、ガラス転移点が高く、しかも、蒸着等によって、それ自体で常温にて安定なアモルファス膜を形成するうえに、特に、酸化還元の可逆性を示すサイクリックボルタングラムにおいて、掃引速度20mV/秒での50回のサイクリック曲線のピーク電流の偏差がピーク電流の平均値の±10%以内、好ましい態様によれば、±5%以内であって、酸化還元の可逆性にすぐれるので、繰返しの酸化還元においても、ピーク電流の変化が少く、初期性能を長く維持することができ、かくして、種々の電子デバイス、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送剤のような有機電子機能材料として好適に用いることができる。

20

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

25

#### 実施例1

（1, 3, 5-トリス（*p*-トリル）アミノベンゼンの調製）

フロログルシノール11.8g、*p*-トルイジン50g及びヨウ素0.5gを300mL容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に150℃で加熱攪拌して反応させた。反

応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順で洗浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする1, 3, 5-トリス(p-トリル)アミノベンゼン31.9gを得た。収率は86.5%であった。

(1, 3, 5-トリス(N-(4'-メチル-4-ビフェニル)-N-(p-トリル)

#### 5 アミノ)ベンゼン(p-MBTAB)の調製)

1, 3, 5-トリス(p-トリル)アミノベンゼン2.0g、4-ヨード-4'-メチルビフェニル7.0g、炭酸カリウム6.9g、銅粉1g及び18-クラウン-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)0.7gを反応溶剤メシチレン15mLと共に100mL容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に170℃  
10 で15時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶で精製した後、昇華精製して、目的とする1, 3, 5-トリス(N-(4'-メチル-4-ビフェニル)-N-(p-トリル)アミノ)ベンゼン(p-MBTAB)を得た。収率は15.6%であった。

#### 15 元素分析値(%):

	C	H	N
計算値	88.89	6.40	4.71
測定値	88.69	6.55	4.76

質量分析: 892 (M<sup>+</sup>)

#### 20 示差走査熱量測定(DSC)

試料として、p-MBTAB約5mgを秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。次に、アルミニウム板を参照として、昇温速度5℃/分で熱特性を測定した。DSCチャートを第2図に示すように、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は103.4℃、結  
25 晶化温度(T<sub>c</sub>)は138.7℃と180.1℃であり、融点は277.9℃であった。

サイクリックボルタンメトリー(CV):

p-MBTABをジクロロメタンに溶解させて、10<sup>-3</sup>M濃度に調整した。支持電解質として(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>(0.1M)を用い、参照電極としてAg/Ag<sup>+</sup>を用いて、スキャン速度20mV/秒にて酸化還元特性を測定した。第3図に示すように、酸化

曲線のピーク電位と還元曲線のピーク電位の平均値として定義される酸化電位は0.49 V (vs Ag/Ag<sup>+</sup>)であり、50回の繰返し測定において、酸化還元に可逆性を有し、しかも、酸化曲線ピーク電流の平均値が $2.565 \times 10^{-6}$ A、最大値が $2.596 \times 10^{-6}$ A、最小値が $2.533 \times 10^{-6}$ Aであり、偏差は僅かに±1.21%で安定しており、  
5 繰返し酸化還元による性能低下が極めて少ないことが確認された。

#### 比較例1

(1, 3, 5-トリス(1-ナフチル)アミノベンゼンの調製)

フロログルシノール4.4 g、1-ナフチルアミン25 g及びヨウ素0.5 gを100  
10 mL容量三口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に140℃で4時間加熱攪拌して、反応  
させた。反応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順で洗  
浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする1, 3, 5-トリス(1-  
ナフチル)アミノベンゼン4.4 gを得た。収率は25%であった。

(1, 3, 5-トリス(N-(4-ビフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベン  
15ゼン(TBNAB)の調製)

1, 3, 5-トリス(1-ナフチル)アミノベンゼン2.0 g、4-ヨードビフェニル  
5.0 g、炭酸カリウム3.7 g、銅粉2 g及び18-クラウン-6(1, 4, 7, 10,  
13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)0.3 gを反応溶剤メシチレン10 mL  
と共に100 mL容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に170℃で17時間反応  
20させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカ  
ゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物をトルエン/  
ヘキサン混合溶媒から再結晶、乾燥し、更に、昇華精製して、目的とする1, 3, 5-トリ  
リス(N-(4-ビフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(TBNAB)  
1.2 gを得た。収率は32%であった。

25 元素分析値(%):

	C	H	N
計算値	90.25	5.36	4.39
測定値	89.96	5.44	4.32

質量分析: 957 (M<sup>+</sup>)

## 示差走査熱量測定 (DSC)

試料として、TBNA B 約 5 mg を秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。次に、アルミニウム板を参照として、昇温速度 5℃/分で熱特性を測定した。

- 5 DSCチャートを図4に示すように、ガラス転移点 ( $T_g$ ) は 130℃、結晶化温度 ( $T_c$ ) は 204℃、融点 ( $T_m$ ) は 271℃であった。

## サイクリックボルタンメトリー (CV):

- 10 TBNA B をジクロロメタンに溶解させて、実施例 1 と同様にして、酸化還元特性を測定した。図5に示すように、酸化電位は 0.6 V ( $v.s. Ag/Ag^+$ ) であり、50回の繰返し測定において、酸化還元可逆性を有するが、酸化曲線ピーク電流の平均値が  $4.257 \times 10^{-4} A$ 、最大値が  $4.687 \times 10^{-4} A$ 、最小値が  $3.816 \times 10^{-4} A$  であって、偏差は ±10.1% と大きいものであった。

## 実施例 2

- 15 片面にITOコーティングした板ガラス (山容真空 (株) 製) をアセトンを用いる超音波洗浄とメタノールを用いる蒸気洗浄を施した後、低圧水銀灯を用いて、紫外線を 10 分間照射した。その後、直ちに、上記ITOコーティング上にそれぞれ真空蒸着装置を用いて、銅フタロシアニン ( $CuPC$ ) を蒸着して、厚み 20 nm の正孔注入層を形成した後、その上に p-MBTAB を蒸着して、厚み 40 nm の正孔輸送層を形成した。次いで、この正孔輸送層の上にトリス (8-キノリノール) アルミニウム ( $Alqs$ ) からなる厚み 7
- 20 5 nm の発光層を形成し、更に、その上に厚み 0.5 nm のフッ化リチウム層と厚み 100 nm のアルミニウム層を順次に蒸着積層して、陰極を形成し、かくして、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

- この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加したときの初期の輝度 1
- 25 000  $cd/m^2$  を 100% として、その後の輝度の時間変化を調べた。結果を図6に示す。また、この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加して、電圧-輝度特性を調べた。結果を図7に示す。

## 比較例 2

実施例2において、p-MBTABに代えて、1, 3, 5-トリス(p-N-フェニル-N-m-トリル)アミノフェニル)ベンゼン(m-MTDAPB)を用いた以外は、同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加したときの初期の輝度1000cd/m<sup>2</sup>を100%として、  
5 その後の輝度の時間変化を調べた。結果を第6図に示す。

結果を第6図に示すように、本発明によるp-MBTABを正孔輸送剤とする正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子は、比較のためのm-MTDAPBを正孔輸送剤とする正孔輸送層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に比べて、寿命特性にすぐれる。

10

### 実施例3

片面にITOコーティングした板ガラス(山容真空(株)製)をアセトンを用いる超音波洗浄とメタノールを用いる蒸気洗浄を施した後、低圧水銀灯を用いて、紫外線を10分間照射した。この後、直ちに、上記ITOコーティング上にそれぞれ真空蒸着装置を用いて、4, 4', 4"-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニル  
15 アミン(2-TNATA)を蒸着して、厚み50nmの正孔注入層を形成した後、その上にp-MBTABを蒸着して、厚み10nmの正孔輸送層を形成した。次いで、この正孔輸送層の上にトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)からなる厚み75nmの発光層を形成し、更に、その上に厚み0.5nmのフッ化リチウム層と厚み100nm  
20 mのAl層を順次に蒸着積層して、陰極を形成し、かくして、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加して、電圧-輝度特性を調べた。結果を第7図に示す。

### 25 比較例3

実施例3において、p-MBTABに代えて、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)を用いた以外は、同様に、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加して、電圧-輝度特性を調べた。結果を第7図に示す。

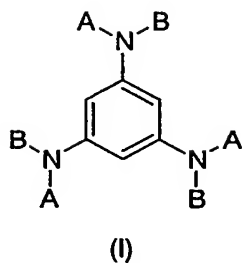
## 比較例 4

実施例 3 において、2-TNATA に代えて、銅フタロシアニン (CuPC) からなる厚み 20 nm の正孔注入層を形成し、その上に p-MBTAB に代えて、 $\alpha$ -NPD からなる厚み 40 nm の正孔輸送層を形成した以外は、同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に電圧を印加して、この有機エレクトロルミネッセンス素子における電圧-輝度特性を調べた。結果を第 7 図に示す。

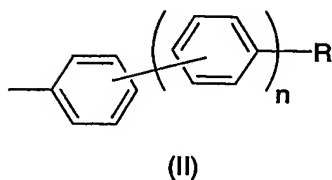
第 7 図の結果から明らかなように、本発明による p-MBTAB を正孔輸送剤とする正孔輸送層と従来より知られている正孔注入剤からなる正孔注入層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子 (実施例 2 及び 3) は、従来より知られている正孔輸送剤からなる正孔輸送層と従来より知られている正孔注入剤からなる正孔注入層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子 (比較例 3 及び 4) に比べて、印加電圧を同じとすると、より高い輝度を有する。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (I)



5 (式中、A及びBは一般式 (II))



(式中、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示し、nは0、1、2又は3である。)

で表される基であり、同じであっても、異なってもよい。)

10 で表されるトリス(アリアルアミノ)ベンゼン類からなり、サイクリックボルタングラムにおいて、掃引速度20mV/秒での50回のサイクリック曲線のピーク電流の偏差がピーク電流の平均値の±10%以内であることを特徴とする有機電子機能材料。

2. 基Aが末端のフェニル基に炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6  
15 のシクロアルキル基を有するビフェニル基又はテルフェニル基であり、基Bが炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を有するフェニル基であるトリス(アリアルアミノ)ベンゼン類からなる請求項1に記載の有機電子機能材料。

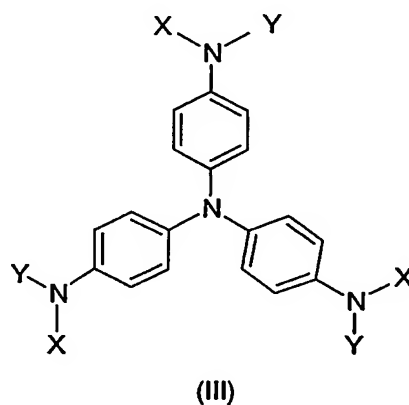
3. トリス(アリアルアミノ)ベンゼン類が1, 3, 5-トリス(N-(4'-メチル  
20 -4-ビフェニル)-N-(p-トリル)アミノ)ベンゼンである請求項1に記載の有機電子機能材料。



4. 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機電子機能材料からなる正孔輸送剤。
5. 請求項 4 に記載の正孔輸送剤を含む正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

5

6. 請求項 4 に記載の正孔輸送剤を含む正孔輸送層と一般式 (III)



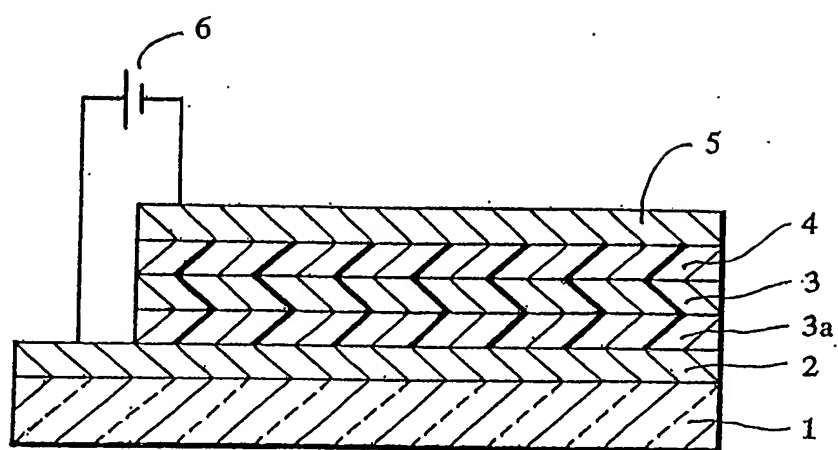
(式中、X及びYはアリール基であり、同じであっても、異なってもよい。)

で表されるトリス (4 - (N, N - ジアリールアミノ) フェニル) アミン類からなる正孔

- 10 注入剤を含む正孔注入層を備えている有機エレクトロルミネッセンス素子。

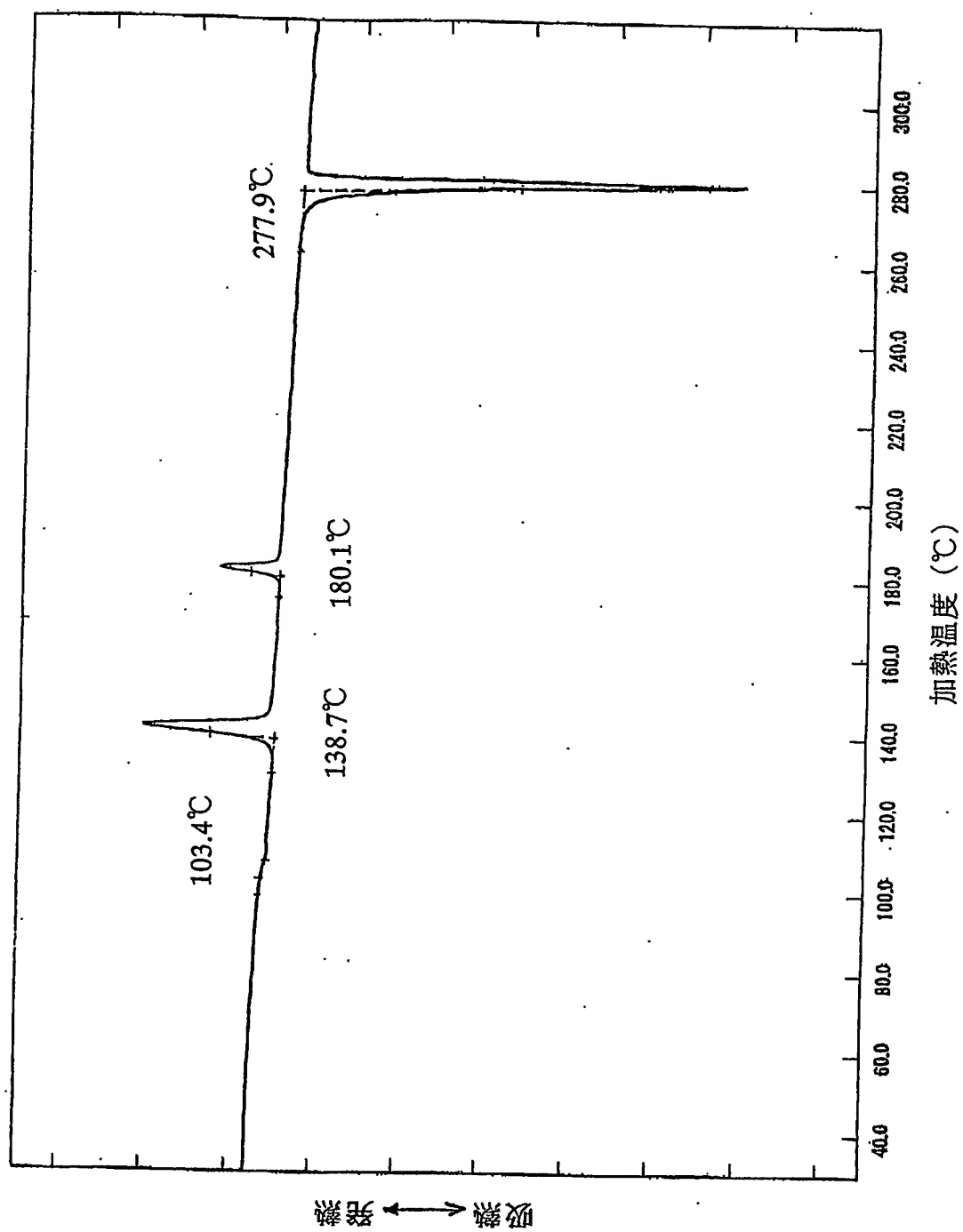
1/6

第 1 図

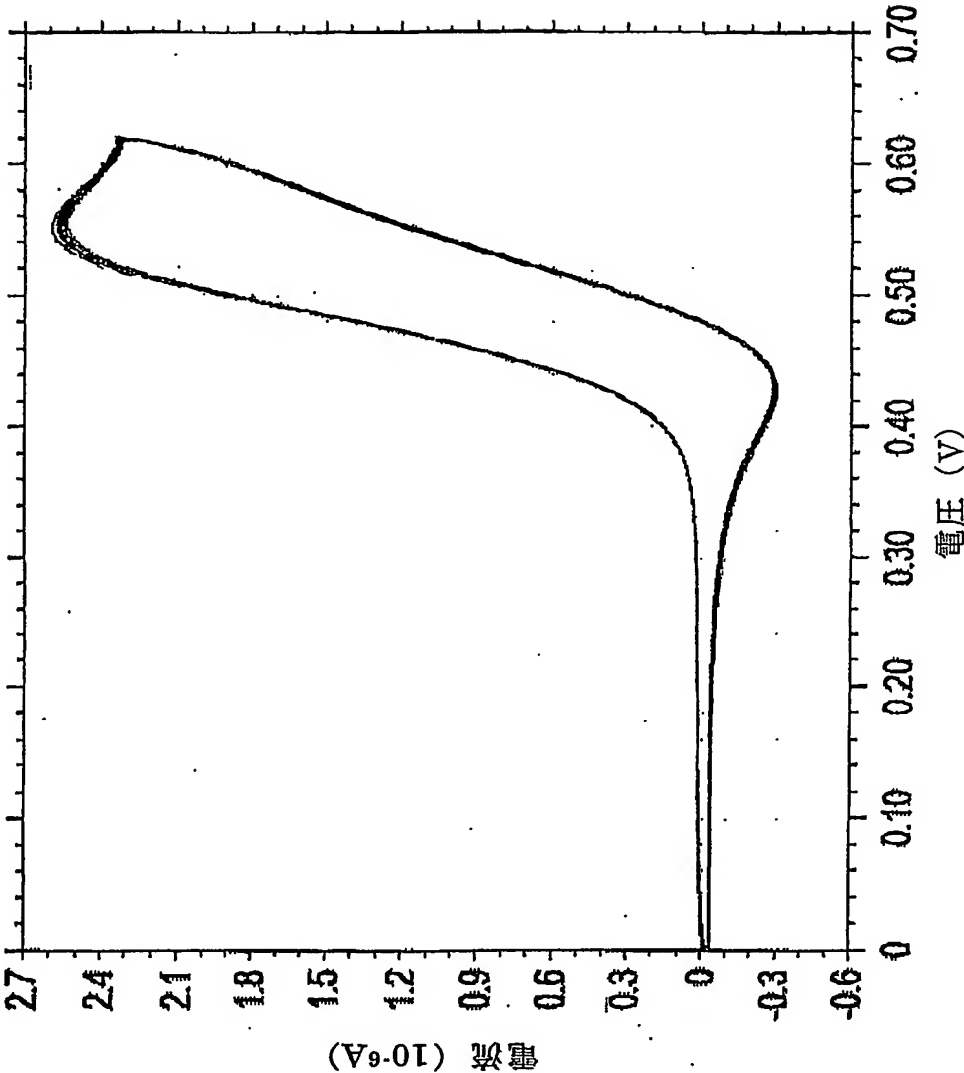


2/6

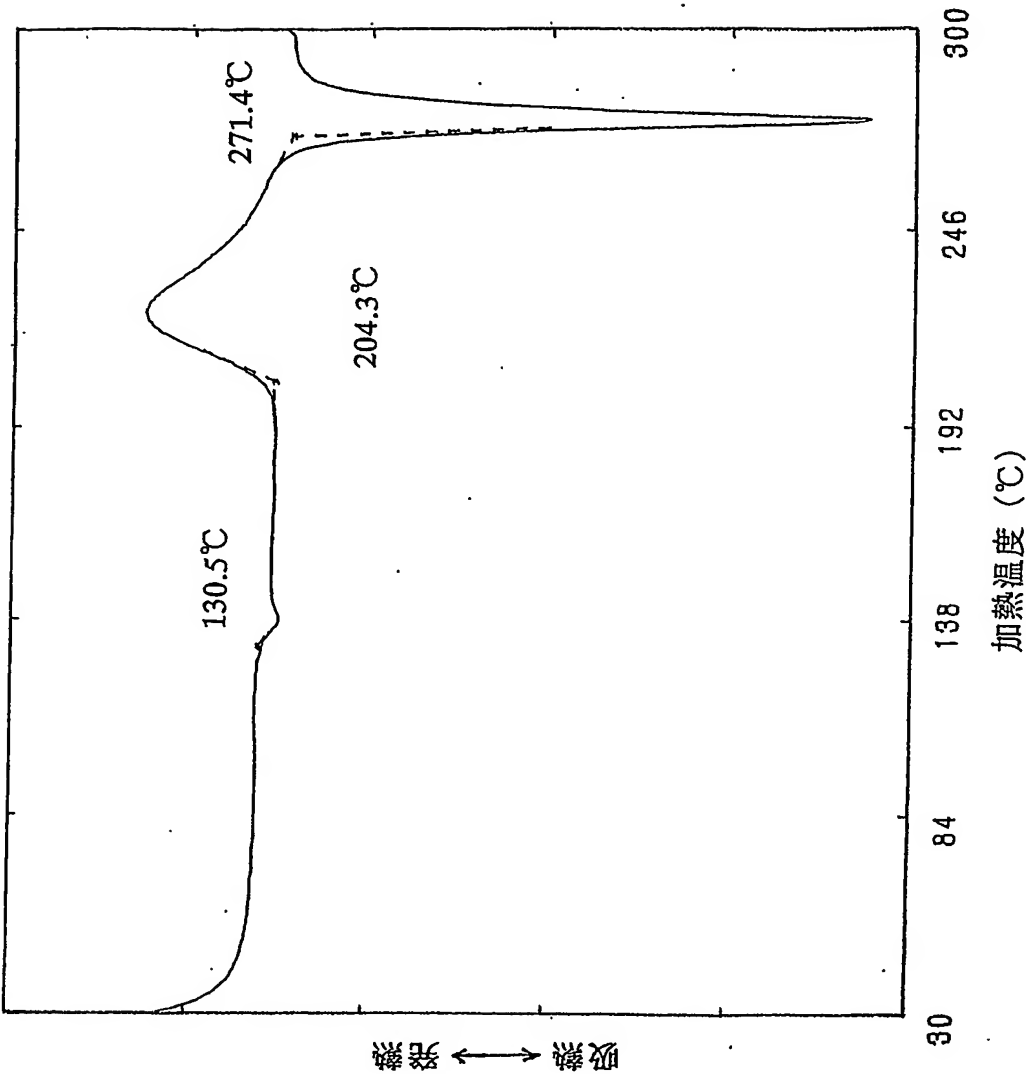
第2図



第3図

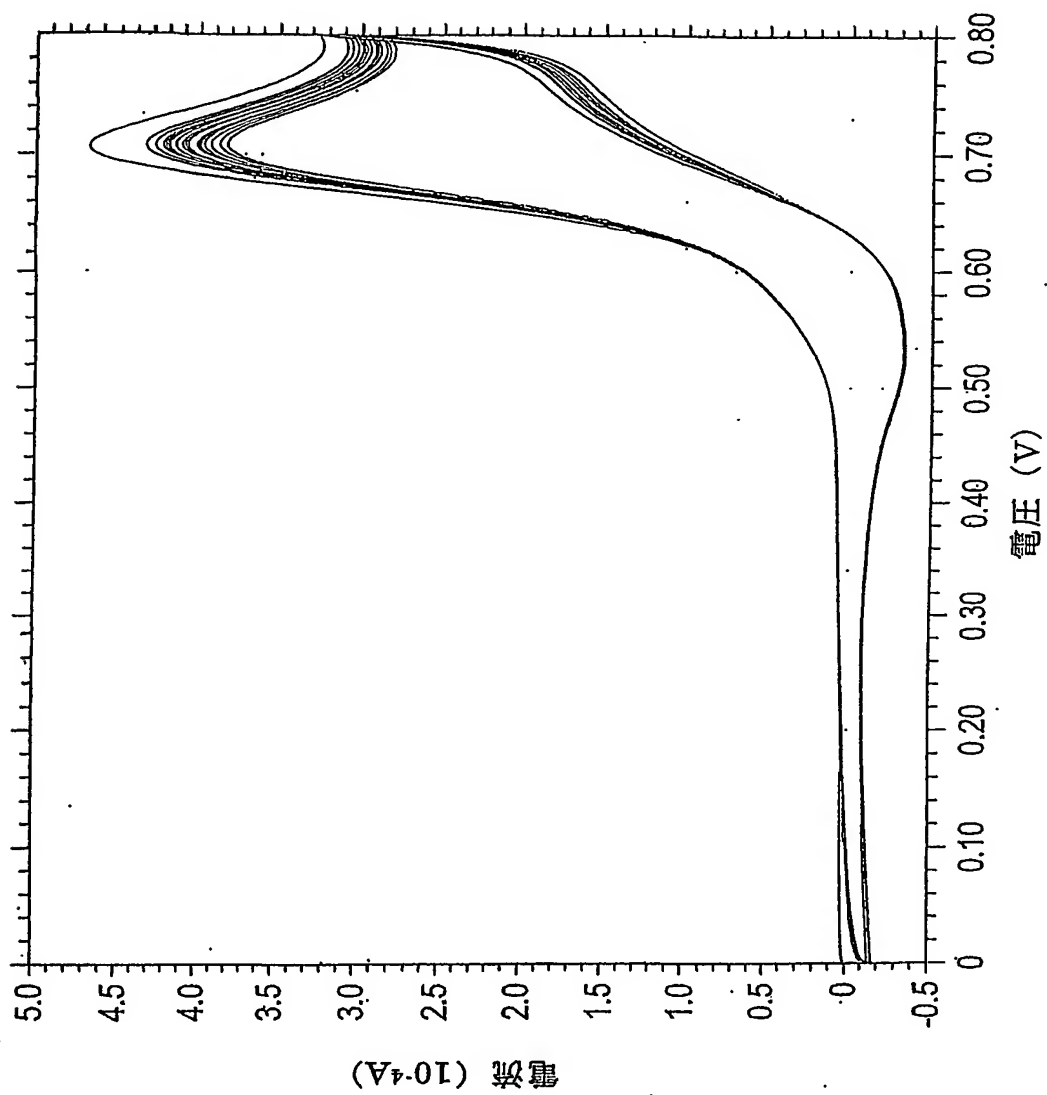


第4図



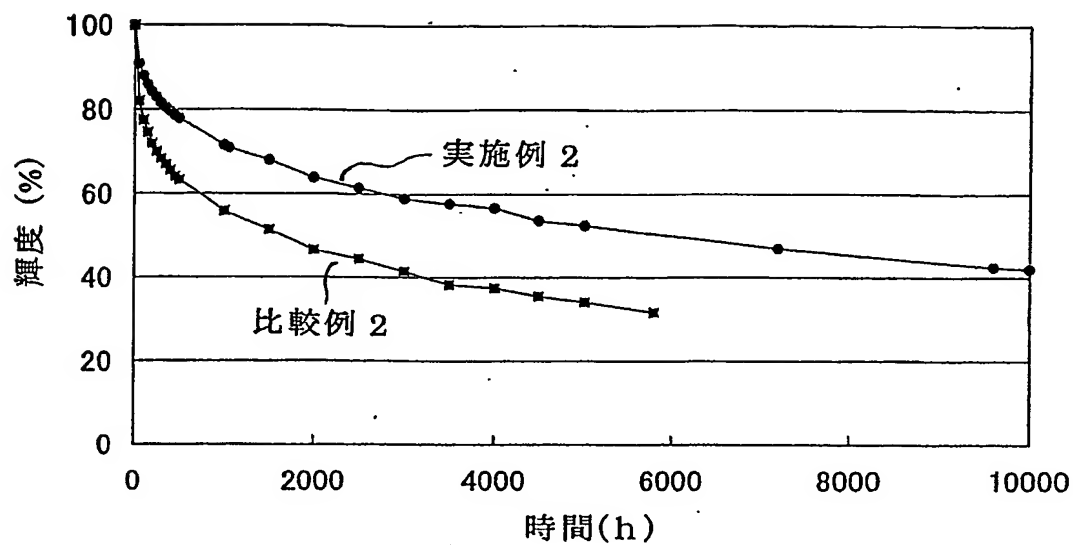
5/6

第5図

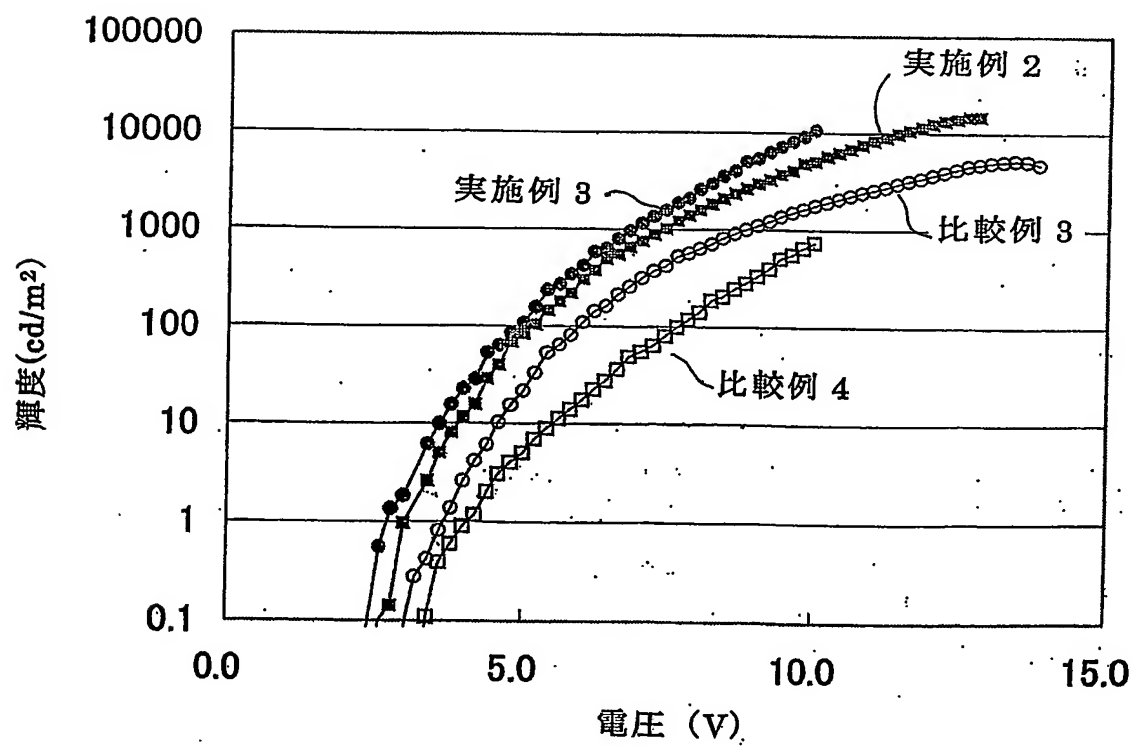


6/6

第 6 図



第 7 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017440

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L29/28, H05B33/22, C07C211/54, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-33717 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),	1
Y	03 February, 1995 (03.02.95),	4-6
A	Claims; Par. Nos. [0001] to [0003] (Family: none)	2-3
Y	JP 2003-178883 A (Sony Corp.), 27 June, 2003 (27.06.03), Full text; Figs. 1, 3, 4, 7, 8 (Family: none)	4-6
Y	JP 2003-68470 A (Sony Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Par. Nos. [0011], [0049]; Figs. 1, 2 (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 February, 2005 (10.02.05)

Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017440

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0611148 A1 (TDK CORP.), 17 August, 1994 (17.08.94), Claims; page 5, lines 19 to 29 & JP 7-48974 A 11 April, 1995 (11.04.95), Claims; Par. Nos. [0023] to [0024]	4-6
P, Y	JP 2004-95491 A (Sony Corp.), 25 March, 2004 (25.03.04), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> H05B 33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> H01L 29/28 H05B 33/22  
C07C211/54  
H05B 33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-2004  
日本国登録実用新案公報 1994-2004  
日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-33717 A (三井東圧化学株式会社)	1
Y	1995. 02. 03, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0	4-6
A	003】 (ファミリーなし)	2-3
Y	J P 2003-178883 A (ソニー株式会社) 2003. 06. 27, 全文, 図1, 図3、図4、図7、図8 (ファミリーなし)	4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森 竜介

2 V

3 4 9 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 3 - 6 8 4 7 0 A (ソニー株式会社) 2 0 0 3 . 0 3 . 0 7 , 【 0 0 1 1 】 , 【 0 0 4 9 】 , 図 1 , 図 2 (ファミリーなし)	6
Y	E P 0 6 1 1 1 4 8 A 1 (TDK CORPORATION) 1 9 9 4 . 0 8 . 1 7 , 特許請求の範囲、第 5 頁第 1 9 行 - 第 2 9 行 & J P 7 - 4 8 9 7 4 A , 1 9 9 5 . 0 4 . 1 1 , 特許請求の範囲, 【 0 0 2 3 】 - 【 0 0 2 4 】	4 - 6
P, Y	J P 2 0 0 4 - 9 5 4 9 1 A (ソニー株式会社) 2 0 0 4 . 0 3 . 2 5 , 全文, 図 1 - 図 6 (ファミリーなし)	6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**